

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-350945

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

F01N 3/24
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/16
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/20
F01N 3/28
F02D 41/14

(21)Application number : 11-084389

(71)Applicant : DEGUSSA HUELS AG

(22)Date of filing : 26.03.1999

(72)Inventor : STREHLAU WOLFGANG DR
GOEBEL ULRICH
LOX EGBERT DR
MUELLER WILFRIED
DOMESLE RAINER DR

(30)Priority

Priority number : 98 19813654 Priority date : 27.03.1998 Priority country : DE

(54) OPERATION METHOD OF EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve the operation method of the exhaust emission control device for the internal combustion engine which is operated at lean air/fuel ratio for the main course of its operation.

SOLUTION: An exhaust emission control device incorporating a nitrogen oxides storage catalytic converter and a sulfur trap, wherein: a) at the excess air factor higher than 1 and an exhaust gas temperature TK within an activity window ΔT_{NOX} , the nitrogen oxides and the sulfur oxides contained in the exhaust gas are respectively stored on the nitrogen oxides storage catalyst and the sulfur oxides storage catalyst while simultaneously maintaining the exhaust gas temperature TS lower than the desulfurization temperature TS.DeSOx and periodically reducing the excess air factor of the exhaust gas below 1 to discharge the stored nitrogen oxides (completion of 1 adsorption cycle); b) after each completion of a predetermined number N1 of cycles of nitrogen oxides adsorption cycle, the exhaust gas temperature TS is raised to a level at or higher than the desulfurization temperature TS.DeSOx of the sulfur trap to desulfurize the sulfur trap and to reduce the excess air factor of the exhaust gas to below 1. The process a) and the process b) are periodically repeated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-350945

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

F 0 1 N 3/24

F 0 1 N 3/24

R

E

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 J 21/16

A

53/94

F 0 1 N 3/08

A

B 0 1 J 21/16

3/10

A

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-84389

(22) 出願日

平成11年(1999) 3 月26日

(31) 優先権主張番号

1 9 8 1 3 6 5 4 . 4

(32) 優先日

1998年 3 月27日

(33) 優先権主張国

ドイツ (D E)

(71) 出願人 599025097

デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、
パウルーパウマンーストラーセ、1

(72) 発明者 ヴォルフガング シュトレーラウ

ドイツ連邦共和国 グロースクロッツエン
ブルク オーバーヴァルトシュトラーセ
12

(72) 発明者 ウルリッヒ ゲーベル

ドイツ連邦共和国 ハタースハイム シュ
ールシュトラーセ 17

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排ガス浄化装置の運転法

(57) 【要約】

【課題】 運転の主な時間、リーン空燃比で運転される
内燃機関のための排ガス浄化装置の運転法

【解決手段】 排ガス浄化装置が窒素酸化物吸蔵触媒及
び硫黄トラップを含み、かつ方法が次の工程からなる：

a) 1 を上回る空気過剰率及びアクティビティーウィン
ドウ ΔT_{NOx} 以内の排ガス温度 T_K で、排ガス中に含有さ
れる窒素酸化物を窒素酸化物吸蔵触媒上に、かつ硫黄酸
化物を硫黄トラップ上に吸蔵するが、その際同時に、排
ガス温度 T_S は、脱硫温度 $T_{S, DeSOx}$ よりも低く、かつ
吸蔵された窒素酸化物を放出するために、排ガスの空気
過剰率を 1 未満に周期的に低下させ（吸蔵サイクル 1 回
終了）、b) 窒素酸化物吸蔵サイクルの設定サイクル数
 N_1 の後にその都度、排ガス温度 T_S を硫黄トラップの脱
硫温度 $T_{S, DeSOx}$ 以上に高めることにより、硫黄トラッ
プを脱硫し、並びに排ガスの空気過剰率を 1 未満に低下
させ、かつ工程 a) 及び b) を周期的に繰り返す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 運転の主な時間、リーン空燃比で運転される内燃機関のための排ガス浄化装置の運転法において、排ガス浄化装置が次のもの：

● 1 より大きい排ガスの空気過剰率での窒素酸化物の吸蔵及び 1 以下の空気過剰率での窒素酸化物の放出に関して温度 $T_{K,1}$ 及び $T_{K,2}$ の間にアクティビティーウィンドウ ΔT_{NOX} を、かつ 1 以下の空気過剰率で触媒上に吸蔵された硫酸塩が該温度以上で分解される脱硫温度 $T_{K,DeSOx}$ を有する窒素酸化物吸蔵触媒及び

● 1 以下の空気過剰率で硫黄トラップの上に吸蔵された硫酸塩が該温度以上で分解される脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ を有する、窒素酸化物吸蔵触媒の上流にそれと離して設置された硫黄トラップを含み、その際、硫黄トラップと吸蔵触媒の間で、硫黄トラップ前の排ガス温度 T_S と吸蔵触媒前の排ガス温度 T_K とで温度差 $\Delta T_{S,K}$ が存在し、かつ方法が、次の工程：

a) 1 を上回る空気過剰率及びアクティビティーウィンドウ ΔT_{NOX} 以内の排ガス温度 T_K で、排ガス中に含有される窒素酸化物を窒素酸化物吸蔵触媒上に、かつ硫黄酸化物を硫黄トラップ上に吸蔵するが、その際同時に、排ガス温度 T_S は、脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ よりも低く、かつ吸蔵された窒素酸化物を放出するために、排ガスの空気過剰率を 1 未満に周期的に低下させ（吸蔵サイクル 1 回終了）、

b) 窒素酸化物吸蔵サイクルの設定サイクル数 N_1 の後にその都度、排ガス温度 T_S を硫黄トラップの脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ 以上に高めることにより、硫黄トラップを脱硫し、並びに排ガスの空気過剰率を 1 未満に低下させ、かつ工程 a) 及び b) を周期的に繰り返すを含むことを特徴とする、運転の主な時間、リーン空燃比で運転される内燃機関のための排ガス浄化装置の運転法。

【請求項 2】 脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ 、硫黄トラップ前の排ガス温度 T_S と吸蔵触媒前の排ガス温度 T_K との差である温度差 $\Delta T_{S,K}$ 及び吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウの上限温度 $T_{K,2}$ の関係が、次の式：

$$T_{K,2} + \Delta T_{S,K} > T_{S,DeSOx}$$

で示される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 硫黄トラップの 2 回の脱硫の間の窒素酸化物吸蔵サイクルの回数 N_1 が 10 ～ 100000 である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 吸蔵触媒から窒素酸化物を放出するために、排ガスの空気過剰率を 0.6 ～ 0.9 の値に低減する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 窒素酸化物吸蔵サイクルの所定の回数 N_2 の後にその都度、吸蔵触媒を脱硫するためのもう 1 つの工程 b' を方法が含み、その際、脱硫のために、吸蔵触媒前の排ガス温度 T_K をその脱硫温度 $T_{K,DeSOx}$ を上回るように高め、かつ空気過剰率を 1 未満に低下させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 吸蔵触媒の 2 回の脱硫の間の窒素酸化物吸蔵サイクルの回数 N_2 が N_1 よりも 2 ～ 1000 回多い、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 硫黄トラップ及び場合による吸蔵触媒の脱硫のために、排ガスの空気過剰率を 0.96 ～ 1.01 の値に低減する、請求項 4 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】 硫黄トラップ及び場合による吸蔵触媒の脱硫のために、排ガスの空気過剰率を 0.6 ～ 0.8 の値に低減する、請求項 4 又は 6 に記載の方法。

【請求項 9】 脱硫トラップの脱硫の間、窒素酸化物吸蔵触媒の前で、二次空気を添加して、吸蔵触媒への入口の空気過剰率を 0.98 ～ 1.01 の値に高める、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 窒素酸化物吸蔵触媒が、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン及びイットリウムの化合物から少なくとも 1 種の窒素酸化物吸蔵成分を含有し、かつ触媒活性成分として、白金族元素の白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムの少なくとも 1 種の金属を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 硫黄トラップが、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム並びにランタンの化合物から少なくとも 1 種の硫黄酸化物吸蔵成分を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 硫黄酸化物吸蔵成分が $Mg/A1$ - ハイドロタルサイトである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 $Mg/A1$ - ハイドロタルサイトが全重量に対して 0.5 ～ 40 重量%の量で、アルカリ土類金属のカルシウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類酸化物からなる群からの少なくとも 1 種の元素でドーピングされている、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 硫黄酸化物吸蔵成分として使用する前に $Mg/A1$ - ハイドロタルサイトを 400 ～ 600℃ で 1 ～ 10 時間焼する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 硫黄トラップが付加的に、白金族元素の白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムの少なくとも 1 種の金属を有する、請求項 11 から 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】 硫黄トラップが、請求項 9 から 12 のいずれか 1 項に記載の吸蔵成分を付加的に含有する慣用の排ガス触媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】 硫黄トラップを吸蔵触媒の直前に設置し、かつそれら両方を同じコンバータケーシング中に納める、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】 窒素酸化物吸蔵触媒の後ろに、マンガン、ニッケル、亜鉛又は鉄の酸化物を硫化水素用の吸蔵材料として付加的に含有する慣用の排ガス触媒を接続する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 19】 硫黄トラップが硫黄酸化物の酸化のための触媒活性成分を有さず、かつエンジン出口の直後

に、硫黄酸化物の酸化を行う酸化触媒又は三元触媒を設置する、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】 硫黄トラップを吸蔵触媒から離して、別のケーシング中に設置する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】 硫黄トラップをエンジン出口の直後に設置する、請求項 2 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、運転時間の主な間、リーン空燃比で運転される内燃機関のための排ガス浄化装置の運転法に関する。排ガス浄化装置は、排ガス中に含有される窒素酸化物の反応のために窒素酸化物吸蔵触媒を含有する。硫黄酸化物による汚染に対して吸蔵触媒を保護するために、吸蔵触媒の上流に、硫酸塩の形成により硫黄酸化物を吸蔵するための硫黄トラップが存在する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 窒素酸化物吸蔵触媒は特に、リーン運転される内燃機関の排ガス浄化のために開発された。リーン運転される内燃機関の群には、リーン運転ガソリンエンジン、いわゆるリーンエンジン及びディーゼルエンジンが該当する。殊にガソリン直接噴射を伴うリーンエンジンがますます、車両構造で使用されているが、これは、それらが、理論混合比運転される内燃機関に比べて 2 5 % までの理論的燃料節減を可能にするためである。

【0 0 0 3】 内燃機関の排ガス中には、主な有害物質として一酸化炭素 CO 、未燃炭化水素 HC 及び窒素酸化物 NO_x が存在する。更に、排ガスは少量の水素 H_2 並びに硫黄酸化物 SO_x を含有し、これらは、燃料及び装置潤滑油の硫黄含量に由来する。硫黄酸化物を除く有害物質は現行の排ガス触媒により、内燃機関の理論混合比運転で高い割合まで、無害な成分の水、二酸化炭素及び窒素に変換することが出来る。理論混合比運転される内燃機関の排ガス浄化のために開発された触媒は、三元触媒と記載される。

【0 0 0 4】 理論混合比条件は、空気過剰率 λ が 1 の場合である。空気過剰率 λ は、理論混合比条件に規格化された空燃比である。燃料 1 kg を完全燃焼させるために空気何 kg が必要であるかを空燃比は示している。慣用の燃料では、理論空燃比は 1 4 . 6 の値である。内燃機から排出される排ガスの空気過剰率は、内燃機に供給される空燃混合物の空気過剰率に相応する。1 を上回る空気過剰率を有する排ガスはリーンと、かつ 1 未満の空気過剰率を有する排ガスはリッチと称される。

【0 0 0 5】 理論空燃比運転は、内燃機関に提供される空燃比を制御することにより維持することができる。制御のために、酸素センサ、いわゆる λ -センサの信号を使用することができる。三元触媒は、約 0 . 9 7 ~ 約 1 . 0 3 の間の非常に狭い空気過剰率域で、排ガス中の 3 種の有害物質 HC 、 CO 及び NO_x を同時に反応させ

ることができる。

【0 0 0 6】 理論混合比運転される内燃機関の排ガス浄化は非常に高いレベルに達成しているが、リーン運転される内燃機関の窒素酸化物排出物の変換はまだ大きな問題である。その運転の主な時間、これらの内燃機関は、1 . 3 を上回る空気過剰率で作動する。その排ガスは、酸素約 3 ~ 1 5 容量 % を含有する。従って著しい酸化条件が、排ガス中に存在する。これらの条件下では、排ガス中の窒素酸化物は簡単な方法ではもはや還元することはできない。この問題を解決するために特に、前記の窒素酸化物吸蔵触媒が開発された。

【0 0 0 7】 窒素酸化物吸蔵触媒の作用法及び組成は例えば、ヨーロッパ特許第 0 5 6 0 9 9 1 B 1 号明細書から公知である。吸蔵材料としてこれらの触媒はアルカリ金属（カリウム、ナトリウム、リチウム、セシウム）、アルカリ土類金属（バリウム、カルシウム）又は希土類金属（ランタン、イットリウム）の群からの少なくとも 1 つの成分を含有する。触媒活性成分として、吸蔵触媒は白金を含有する。酸化排ガス条件下、即ちリーン運転では、吸蔵材料は、排ガス中に含有される窒素酸化物を硝酸塩の形で吸蔵する。しかしこのために、エンジンの設計及びその運転法に応じて約 5 0 ~ 9 0 % の一酸化窒素からなる窒素酸化物を先ず二酸化窒素に酸化させる必要がある。これは、吸蔵触媒の白金成分で行われる。

【0 0 0 8】 吸蔵触媒の吸蔵容量には限界があるので、時々、再生する必要がある。このために、エンジンに供給される空燃混合物の空気過剰率を、従ってエンジンから排出される排ガスの空気過剰率も短時間、1 未満の値に低下させる。このことは、空燃混合物又は排ガスのリッチ化と称される。こうしてこの短い運転相の間、吸蔵触媒中に侵入する前の排ガス中には、還元条件が存在する。

【0 0 0 9】 リッチ化相の間の還元条件下に、硝酸塩の形で吸蔵された窒素酸化物は再び放出（脱着）され、かつ吸蔵触媒により、一酸化炭素、炭化水素及び水素の酸化と同時に、例えば慣用の三元触媒により還元されて窒素になる。

【0 0 1 0】 リーン運転される内燃機関の排ガスから窒素酸化物を除去するためのその大きな可能性にもかかわらず、窒素酸化物吸蔵触媒は従来広く使用されていない。窒素酸化物吸蔵触媒を使用する場合の根本的な問題は即ち、燃料の硫黄成分である。硫黄は、内燃機関から主に二酸化硫黄の形で排出される。二酸化硫黄は、慣用の三元触媒及び特に一酸化窒素-吸蔵触媒に対して触媒毒として作用する。硫黄での被毒により三元触媒では、有害物質変換率が低下し、かつ迅速に触媒が老化する。一般に、三元触媒の被毒は、十分に可逆的である。排ガスの硫黄成分は、三元触媒上で硫酸塩の形で存在する。触媒の再生を通常の方法で、高い排ガス温度及び易還元性排ガスを用いて運転相の間に行う。この条件下に、硫

酸塩は還元され、かつ硫黄は、二酸化硫黄又は硫化水素の形で排出される。硫化水素の排出はの場合、触媒及びエンジン制御を用いて特定の方法で、十分に抑制することができる。

【0011】硫黄酸化物による窒素酸化物吸蔵触媒の被毒は原則的に、窒素酸化物の吸蔵と同様に行われる。エンジンから排出される二酸化硫黄は、吸蔵触媒の触媒活性な貴金属成分により酸化され、三酸化硫黄になる。三酸化硫黄は相応する硫酸塩を形成しながら、吸蔵触媒の吸蔵材料と反応する。その際特に、窒素酸化物の吸着に比べて三酸化硫黄の吸着の方が優先され、かつ生じた硫酸塩は熱的に非常に安定性があることが不利である。従って、三元触媒の場合とは異なり、還元性排ガス条件下でも吸蔵材料の硫酸塩の高い熱安定性の故に、高い排ガス温度でのみ可逆性である硫黄酸化物による被毒により、触媒の窒素酸化物吸蔵容量がかなり低下する。

【0012】Strehlau et al (Tagung "Motor und Umwelt" Graz, 1997, Proceedings, p.15-30)は、バリウム含有吸蔵触媒を650℃の触媒前排ガス温度及び0.98の空気過剰率で最適に脱硫できることを見出した。このような排ガス条件は、車両のパートロード運転の間にも、エンジンの運転パラメーターを変動させることにより調節することができる。その際、運転パラメーターの変動は、これにより可能な限りトルクの変化が引き起こされないように行うべきである。しかし高い排ガス温度での脱硫は、燃料消費のかかなりの増加に結びついている。それというのも、燃料は単に窒素酸化物吸蔵触媒の加熱及び調節のために使用され、運転性能には変換されないためである。

【0013】ヨーロッパ特許(E P)第0582917 A 1号明細書により、吸蔵触媒に対する硫黄の毒作用を、吸蔵触媒の上流で、排ガス流中に挿入された硫黄トラップにより回避することが提案されている。硫黄トラップのための吸蔵材料として、アルカリ金属(カリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウム)、アルカリ土類金属(バリウム及びカルシウム)及び希土類金属(ランタン、イットリウム)が提案されている。その際、硫黄トラップは付加的に触媒活性成分として白金を有する。ヨーロッパ特許(E P)第0582917 A 1号明細書の提案では、硫黄トラップの脱硫が予定されてなく、即ち、硫黄トラップの吸蔵容量に達した後は、排ガス中に含有される硫黄酸化物は硫黄トラップに阻止されることなく通り過ぎ、かつ後に接続された窒素酸化物吸蔵触媒を毒しうることが欠点である。

【0014】このコンセプトの改善を、ヨーロッパ特許(E P)第0625633 A 1号明細書が提案している。この文献でも、内燃機の排ガス流中の窒素酸化物吸蔵触媒の前に、硫黄トラップが設置される。硫黄トラップ及び酸化一吸蔵触媒からなるこの組合せは、リーン排ガス条件下に、硫黄酸化物が硫黄トラップに、かつ窒素

酸化物が窒素酸化物吸蔵触媒に吸蔵されるように運転される。リーンからリッチへの排ガス条件の周期的変化により、硫黄トラップに吸蔵された硫酸塩は二酸化硫黄に、かつ窒素酸化物吸蔵触媒に吸蔵された硝酸塩は二酸化窒素に分解される。この場合、二酸化硫黄及び二酸化窒素が、窒素酸化物吸蔵触媒により相互に反応して三酸化硫黄及び一酸化窒素になり、かつ三酸化硫黄が窒素酸化物吸蔵触媒上に硫酸塩の形で吸蔵される危険性が存在する。

【0015】しかし、ヨーロッパ特許(E P)第0625633 A 1号明細書によると、このような反応は小規模でしか生じ得ない。それというのも、硫酸塩の相応する分解率よりも、硝酸塩の分解率の方が一般にかなり高いからであるという。硝酸塩の分解は約5〜20秒のみの短い時間間隔で行われる一方で、硫黄トラップ上での硫酸塩の完全な分解には、10分までの時間間隔が必要である。従って、二酸化硫黄及び二酸化窒素を排出する際に、非常に僅かな時間的オーバーラップが存在するだけである。これにより、硫黄トラップの脱硫の間の、硫黄による窒素酸化物吸蔵触媒の被毒を、ほんの僅かに保持することができる。もう1つの改善が、窒素酸化物吸蔵触媒から窒素酸化物を放出するためには排ガスを著しくリッチに、かつ硫黄トラップから硫黄酸化物を放出するためにはほんのわずかのみリッチにすることにより生じる。

【0016】内燃機の排ガス中に含有される硫黄酸化物量は、窒素酸化物の量に比べてかなり少ない。従って、吸蔵触媒から窒素酸化物を放出する度に、硫黄トラップの脱硫を行う必要はない。窒素酸化物吸蔵触媒から窒素酸化物を放出するための周期時間が約1分である一方で、硫黄トラップから硫黄酸化物を放出するための周期時間は、ヨーロッパ特許(E P)第0582917 A 1号明細書によると数時間である。

【0017】硫黄トラップ及び窒素酸化物吸蔵触媒からなる排ガス浄化装置の運転のために提案された方法は、部分的に認識されてはいるが、それが、硫酸塩による窒素酸化物吸蔵触媒の被毒を甘受しているという欠点を有している。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、前記の欠点が十分に回避される、硫黄トラップ及び窒素酸化物吸蔵触媒からなる排ガス浄化装置の改善された運転法を提供することである。更に、所望の方法と僅かな燃料消費が結びついているべきである。

【0019】

【課題を解決するための手段】この課題は、運転の主な時間、リーン空燃比で運転される内燃機関のための排ガス浄化装置の運転法により解決され、その際、排ガス浄化装置が次のもの：

● 1より大きい排ガスの空気過剰率での窒素酸化物の

吸蔵及び 1 以下の空気過剰率での窒素酸化物の放出に関して温度 $T_{K,1}$ 及び $T_{K,2}$ の間にアクティビティーウィンドウ ΔT_{NOX} を、かつ 1 以下の空気過剰率で触媒上に吸蔵された硫酸塩が該温度以上で分解される脱硫温度 $T_{K,DeSOx}$ を有する窒素酸化物吸蔵触媒及び

● 1 以下の空気過剰率で硫黄トラップの上に吸蔵された硫酸塩が該温度以上で分解される脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ を有する、窒素酸化物吸蔵触媒の上流にそれと離して設置された硫黄トラップを含み、その際、硫黄トラップと吸蔵触媒の間で、硫黄トラップ前の排ガス温度 T_S と吸蔵触媒前の排ガス温度 T_K とで温度差 $\Delta T_{S,K}$ が存在し、かつ方法が、次の工程：

a) 1 を上回る空気過剰率及びアクティビティーウィンドウ ΔT_{NOX} 以内の排ガス温度 T_K で、排ガス中に含有される窒素酸化物を窒素酸化物吸蔵触媒上に、かつ硫黄酸化物を硫黄トラップ上に吸蔵するが、その際同時に、排ガス温度 T_S は、脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ よりも低く、かつ吸蔵された窒素酸化物を放出するために、排ガスの空気過剰率を 1 未満に周期的に低下させ（吸蔵サイクル 1 回終了）、

b) 窒素酸化物吸蔵サイクルの設定サイクル数 N_1 の後にその都度、排ガス温度 T_S を硫黄トラップの脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ 以上に高めることにより、硫黄トラップを脱硫し、並びに排ガスの空気過剰率を 1 未満に低下させ、かつ

c) 工程 a) 及び b) を周期的に繰り返すを有する。

【0020】概念「吸蔵」とは本発明の範囲では、排ガスの吸蔵されるべき成分と吸蔵材料との、亜硝酸塩及び硝酸塩又は亜硫酸塩及び硫酸塩への化学的反応更に、吸蔵材料表面への物理的吸着のことである。窒素酸化物吸蔵触媒は以下では、単に吸蔵触媒と称される。

【0021】本方法の操作法を、図 1～図 21 を用いて詳述する。

【0022】図 1 は、エンジン (2)、即ち内燃機関の排ガスのための浄化装置 (1) を示している。(3) は、車両の床下領域を示している。排ガス浄化装置は、硫黄トラップ (5) 及び窒素酸化物吸蔵触媒 (6) からなる。硫黄トラップはエンジン出口の直後に、同じケーシング (4') の中に設置されている。吸蔵触媒は、車両の床下領域 (3) のケーシング (4'') 中に存在している。

【0023】図 2 は、排ガス浄化装置の 1 変法を示しており、その際、硫黄トラップ (5) は吸蔵触媒 (6) のすぐ前に、距離をおかずに、又は殆どおかずに設置されており、かつ両方とも、車両の床下領域の同じコンバータケーシング (4) 中に納められている。

【0024】窒素酸化物及び硫黄酸化物のための吸蔵材料は、その排ガス温度に対するその吸蔵性の著しい依存性を示す。

【0025】図 3 は、窒素酸化物吸蔵触媒の規定処方に

関する吸蔵効率の温度依存性を示している。1 を上回る空気過剰率（リーン排ガス）での硝酸塩の形での窒素酸化物の吸蔵及び 1 以下の空気過剰率での窒素酸化物の形での放出は、狭い限られた温度区間でのみ生じ、その下限 $T_{K,1}$ は二酸化窒素の形成の反応速度により決められかつその上限 $T_{K,2}$ は生じたアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属硝酸塩及び相応する亜硝酸塩の熱力学的安定性により与えられている。この温度区間を本発明の範囲では、吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウ ΔT_{NOX} と称し、かつ周期的吸蔵、放出、もしくは脱着及び窒素酸化物の還元のために利用する。

【0026】図 3 の吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウには、約 200～500℃の温度範囲が含まれる。吸蔵触媒の他の処方物は、50～100℃低いか、もしくは高い温度にシフトされているアクティビティーウィンドウを有する。より低い温度へのアクティビティーウィンドウのシフトは殊に、低い排ガス温度を伴うエンジン車両での使用のために重要である。

【0027】図 4～6 は、エンジン、硫黄トラップ及び窒素酸化物吸蔵触媒の配置の違いに関する、エンジンから排ガス出口までの排ガス浄化装置に沿った温度変化を図示している。排ガス浄化装置に沿ったこれら 3 つのパーツの位置は、垂直の柱によって示した。縦座標には、排ガス浄化装置に沿ったそれぞれの位置での排ガス温度が記載されている。 $T_{M,1}$ 、 $T_{M,2}$ 及び $T_{M,3}$ はエンジン出口での排ガスの 3 つの異なる温度を示している。

【0028】エンジン出口温度 T_M から出発して、排ガス装置に沿って排ガス温度は、熱伝導及び熱放射により低下する。典型的な温度変化は、排ガス装置の導管の長さ 1 メートル当たり 50～100℃である。簡単に、温度の直線的低下が、図 4～6 に示されている。しかし実際には、排ガス装置に沿った異なる熱損失により、温度のもっと複雑な変化が生じる。殊に、排ガス触媒上での発熱反応により、温度の集中的増加が生じうる。全般的には、エンジン排気温度の関数としての、所定の排ガス装置での温度変化は明らかに再現性があり、かつ当業者は直ちに測定することができる。

【0029】硫黄トラップへの入口のすぐ上流での排ガス温度は、図 4 中で T_S と記されている。 T_K は、吸蔵触媒への入口のすぐ上流での排ガス温度である。 $\Delta T_{S,K}$ は、硫黄トラップと吸蔵触媒との間の温度差 $T_S - T_K$ である。これは、それぞれ相互に対するエンジン、硫黄トラップ及び吸蔵触媒の相互位置に、かつエンジン排気温度に依存している。エンジン排気温度が高くなるほど、硫黄トラップと吸蔵触媒との間の温度差は大きくなる。

【0030】本発明による方法で排ガス浄化装置を運転するために、硫黄トラップ及び吸蔵触媒中の材料は、相互に好適に適合していなければならない。前記の温度変化に基づき排ガス浄化装置に沿った硫黄トラップ及び吸蔵触媒の位置を選択する場合には、これらの位置は非常

に重要である。

【0031】図4～6中で、吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウは、温度 $T_{K,1}$ 及び $T_{K,2}$ の間の影の部分で示されている。

【0032】排ガス中に含有される窒素酸化物の吸蔵触媒への周期的吸蔵及びそれからの放出は、パートロード運転下、かつホットエンジンを使用して行う。この運転相は、方法の工程a)に相応し、かつ図4～6の温度プロットa)により示されている。

【0033】エンジンはパートロード運転中、 $T_{M,1}$ の排ガス排出温度を有する。排ガス浄化装置は、排ガス温度 T_K が吸蔵触媒の前でアクティビティーウィンドウ内の値まで下がっているように設置されている。図4のダイアグラムでは、硫黄トラップは、エンジンと貯蔵触媒との距離のほぼ半分の所に組み入れられている。その場合、硫黄トラップの材料は、パートロード運転中に排ガス温度 T_S が、硫黄トラップの脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ を上回らないように選択すべきである。次いで、リーン排ガスの場合には、硫黄酸化物は硫黄トラップに、かつ窒素酸化物は貯蔵触媒に吸蔵される。1未満の空気過剰率に周期的に切り換えると、窒素酸化物が吸蔵触媒から二酸化窒素として放出され、かつ排ガスの還元成分（一酸化炭素、炭化水素及び水素）により窒素に還元される。これに対して硫黄トラップに吸蔵された硫酸塩は放出されない。それというのも、排ガス温度 T_S は脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ よりも更に低いためである。

【0034】方法工程a)は、窒素酸化物に関する吸蔵サイクル及び放出サイクルを含む。内燃機の素エミッション、即ち触媒により処理されていないエミッションの高さによりこれは約20～100秒続く。これにより、排ガスのリッチ化度に依存して、窒素酸化物を遊離するためには僅か約0.3～20秒のみが必要である。窒素酸化物吸蔵サイクルは吸蔵された窒素酸化物の放出の後に、終了するものとする。窒素酸化物吸蔵サイクルの直後に、吸蔵触媒上にも、排ガスのリッチ化により容易に分解されない硝酸塩はもはや存在しない。

【0035】窒素酸化物吸蔵サイクルの所定の回数 N_1 の後に、硫黄トラップを脱硫するための方法工程b)を実行する。このために、エンジン出口温度を値 $T_{M,2}$ に高め、かつ排ガスの空気過剰率を0.6～0.9の間の値に低下させる。

【0036】これにより生じる排ガス温度が硫黄トラップの前で（温度進行b）その脱硫温度を上回るように、 $T_{M,2}$ を選択する。硫黄トラップから二酸化硫黄を放出している間に、更に吸蔵触媒から窒素酸化物が放出されることを回避するために、硫黄トラップの脱硫を、窒素酸化物吸蔵サイクルの終了の後に、即ち、再生された吸蔵触媒で初めて排ガス温度を高めることにより導入することが予定されている。

【0037】図4から6には、本発明方法の有利な実施

形のための温度関係が示されている。その場合、排ガス装置中での硫黄トラップ及び吸蔵触媒のポジショニング並びに硫黄トラップ及び吸蔵触媒用の吸蔵材料の選択は、硫黄トラップの脱硫の間に、吸蔵触媒の前の排ガス温度が、吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウを上回るように行われている。脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ 、硫黄トラップ前の排ガス温度 T_S と吸蔵触媒前の T_K とのあいだの温度差 $\Delta T_{S,K}$ 及び吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウの上限温度 $T_{K,2}$ の間には次の関係が成り立つ：

$$T_{K,2} + \Delta T_{S,K} > T_{S,DeSOx}$$

この関係下では、硫黄トラップからの二酸化硫黄脱着の間、吸蔵された窒素酸化物はもはや吸蔵触媒の上に存在しないことが保証されている。これに伴い、窒素酸化物との反応による脱着された硫黄成分（二酸化硫黄及び硫化水素）の三酸化硫黄への新たな酸化及び吸蔵触媒上での吸蔵が確かに阻害される。場合により、二酸化硫黄と二酸化窒素の放出の時間的な見逃しうるオーバーラップが生ずる。

【0038】本発明の方法で重要なエンジン出口温度の増加は、トルクの著しい変化を伴わずに、エンジンの運転パラメーターの好適な変化により行うことができ、これにより、運転快適性を損なうことはない。

【0039】記載の方法工程a)及びb)を周期的に繰り返す。硫黄トラップの2回の脱硫（方法工程b)）の間の窒素一酸化物吸蔵サイクル（方法工程a)）の数は一般に、10～100000である。実際の適用回数 N_1 は、数多くのパラメーター、例えば燃料中の硫黄含有率、硫黄トラップ及び吸蔵触媒の容量、実際の走行運転の間のリーン割合、エンジンタイプ、車両の運転法（高速道又は市街路）に、かつ各車両生産者により提供された排ガスの加熱可能性に依存する。硫黄トラップの加熱のために必要な付加的な燃料消費を可能な限り低く保持するために、 N_1 は可能な限り多く選択すべきである。

【0040】車両で内燃機関を運転している間、加速の際及びフルパート走行の際にいわゆる自然リッチ化相が生じ、これにより、本発明の方法の進行が中断する。この運転相の間、硫黄酸化物の硫黄トラップへの吸蔵は更に進行するので、この自然リッチ化相も、 N_1 に加える。

【0041】硫黄酸化物のための吸蔵材料は高い効率性を有している。しかしながら、硫黄酸化物の滑りが小さいことにより、硫酸塩での吸蔵触媒の緩慢な負荷が生じ、かつこのことは、窒素酸化物の吸蔵容量を低下させる。従って、本発明方法の有利な実施形では、吸蔵触媒の脱硫のための付加的な方法工程b')を、それぞれ窒素酸化物吸蔵サイクルの所定の回数 N_2 の後に用意する。窒素酸化物吸蔵のために通常使用されるアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物は、非常に高い脱硫温度 $T_{S,DeSOx}$ で硫酸塩を生じさせる。排ガスのエンジン出口温度を従ってこの方法工程では、更に $T_{M,2}$ を

超えて T_{M_3} まで高めて、吸蔵触媒の前の排ガス温度 T_K をエンジン出口の比較的多いその除去にもかかわらず、その脱硫温度 $T_{S, DeSOx}$ に高める必要がある。吸蔵触媒の脱硫の間、排ガスの空気過剰率を再び値 1 未満に低減する。

【0042】吸蔵触媒の脱硫は、使用成分の機能が非難しようのない場合には比較的稀に実施すればよい。典型的には、吸蔵触媒の脱硫が必要になる前に、硫黄トラップの脱硫は2~100回行われる、即ち、吸蔵触媒の2回の脱硫の間の窒素酸化物吸蔵サイクルの数 N_2 は N_1 よりも2~100ファクター多い。

【0043】硫黄トラップ及び場合による吸蔵触媒の脱硫のために、排ガスの空気過剰率を0.96~1.01、有利に0.97~1.0の値に低下させる。場合によりこの場合に、硫黄トラップ及び場合による吸蔵触媒の脱硫のために、排ガスの空気過剰率を0.6~0.8の値に低下させることもできる。この場合には、硫黄トラップから主に硫化水素が遊離される。環境への硫化水素の排出を抑えるために、硫黄トラップの脱硫の間に二次空気を排ガス装置中に添加し、かつそれにより空気過剰率を、吸蔵触媒への入口の所で0.98~1.01の値に高めることができる。

【0044】図4から、硫黄トラップ自体は、吸蔵触媒と同様の脱硫温度を有していると分かる。しかし硫黄トラップをエンジンと吸蔵触媒の間の距離の半分の所に設置することにより、脱硫のためのエンジン出口温度 T_{M_2} を、吸蔵触媒の直前に硫黄トラップを設置する場合よりもかなり低く保持することができる。

【0045】図5は、硫黄トラップをエンジンの直後に設置した場合の温度関係を示している。この場合には硫黄トラップに関して、硫黄トラップの脱硫のためにエンジン出口温度 T_{M_2} を図4に記載の温度よりも高める必要なく、高い脱硫温度を有する吸蔵材料を選択することができる。

【0046】図6は吸蔵触媒の直前の硫黄トラップの設置を示している。本発明の方法の実施のために、この配置に関しては、その脱硫温度が吸蔵触媒の脱硫温度よりも低い硫黄トラップ用吸蔵材料を選択することが必要である。このような材料は、図5の硫黄トラップのエンジン近接設置には全く不適當であろう。それというのも、その脱硫温度はなお、通常のパートロード運転ではエンジン出口温度 T_{M_1} 未満であるためである。図6の硫黄トラップは、図5による設置では、硫黄トラップとして十分に効果的に使用することができないであろう。

【0047】図4~図6のグラフにより、排ガス装置中の硫黄トラップ及び吸蔵触媒の設置により、使用材料は好適に相互に調整されるべきであることは明らかである。

【0048】窒素酸化物吸蔵触媒に関して公知の吸蔵成分を使用するのが有利である。これには、リチウム、ナ

トリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン及びイットリウムの化合物が該当する。触媒活性成分として、白金族元素の白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムの少なくとも1種の金属を使用する。

【0049】本発明の方法で使用する硫黄トラップのための吸蔵材料の要求は次のものである：

- 硫黄酸化物に対する高い吸蔵容量
- 脱硫温度以上での、吸蔵硫酸塩に対する可能な限り高い分解速度。

【0050】これらの要求は、従来技術から公知のいずれの吸蔵材料によっても満たされない。

【0051】本発明の方法で好適なのは、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム並びにランタンの化合物からなる硫黄酸化物吸蔵成分である。これらの材料は、脱硫のための温度要求及び要求される吸蔵容量により個々に、又は混合して使用することができる。

【0052】 $Mg/A1$ -ハイドロタルサイトをベースとする吸蔵成分が本方法に特に好適であると判明している。この場合、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムの二重層水酸化物が該当する。商業的に入手可能な $Mg/A1$ -ハイドロタルサイトは、酸化マグネシウムの酸化アルミニウムに対するモル比1~6で供給される。合成ハイドロタルサイトの製造は例えば、国際公開W096/05140号明細書中に記載されている。

【0053】硫黄トラップとして使用する前に、 $Mg/A1$ -ハイドロタルサイトを400~600℃で1~10時間空气中でか焼するのが有利である。その比表面積（BET-表面積、DIN66132により測定）は100m²/g~300m²/gの範囲である。

【0054】か焼により、 $Mg/A1$ -ハイドロタルサイトは $Mg/A1$ -スピネル（ $MgO/A1_2O_3$ ）に変化する。化学量論的に過剰で存在する酸化マグネシウムは生じたスピネル中に均一に分散され、かつその比表面積を安定化する。スピネルへのハイドロタルサイトの変化は、熱排ガスによる調製硫黄トラップ中で行うこともできる。しかし再現可能な調製の意味では、硫黄トラップとして使用する前のハイドロタルサイトのか焼が推奨される。

【0055】 $Mg/A1$ -ハイドロタルサイトは、その全量に対して0.5~40重量%の量で、アルカリ土類元素のカルシウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類酸化物からなる群からの元素少なくとも1種でドーピングされていてよい。これにより、材料の脱硫温度を規定の限界にシフトさせ、そうして方法の要求に適合させることができる。

【0056】ドーピングはハイドロタルサイトのか焼の前に行うことができる。ドーピング元素をドーピング元素の溶解性前駆体での含浸によりハイドロタルサイト

中に、もしくはスピネル中に導入するのが有利である。

【0057】本発明の方法に不適当な材料は、従来技術でしばしば使用される酸化鉄、酸化マンガン及び酸化セリウムである。酸化鉄は不十分な吸蔵容量及び不十分な温度安定性を有する。酸化マンガンは、既に比較的低い温度で始まる非常に広い脱硫範囲を有する。同じことが酸化セリウムにも当てはまる。紹介した方法で要求されるような、慣用の吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウと硫黄トラップとの脱硫の著しい分離は、これらの材料では殆ど不可能である。

【0058】硫黄酸化物の吸蔵のために必要な三酸化硫黄への酸化は、硫黄トラップで直接行うことができる。このために、硫黄トラップに例えば白金族元素の白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムの少なくとも1種の金属を公知技術を使用して備えさせることができる。

【0059】特殊な適用ケースでは、硫黄トラップとして、相応する吸蔵成分の添加により硫黄酸化物も吸蔵可能な慣用の排ガス触媒を使用するのが有利である（例6参照）。このために、当業者に公知の全ての方法及び材料、例えば単層触媒又は多層触媒を使用することができる。従って硫黄トラップは、窒素酸化物吸蔵触媒により進行する一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物の反応を支持し、加えてエンジンもしくは内燃機関の暖気運転の間に、出発触媒の機能を引き受ける。

【0060】本発明の方法のもう1つの有利な実施態は、貴金属不含硫黄トラップを使用し、かつ排ガス流中でその前に貴金属含有触媒を接続することにある。これにより、前に接続された触媒により硫黄酸化物の三酸化硫黄への酸化が行われる一方で、硫黄トラップはこうして生じた三酸化硫黄のみを取る。

【0061】硫黄トラップを、公知技術を使用して自動排ガス触媒の製造で製造する。吸蔵材料をセラミック又は金属製のハニカム体の流路上に被覆の形で施与するのが有利である。このために、材料を微細な酸化物の形で、場合により排ガス触媒で公知の他の担体材料（活性化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン）と混合して加工して、水性被覆分散液にし、かつハニカム体に浸漬させることにより施与することができる。この方法は殊に Mg/Al -ハイドロタルサイトの場合に使用することができる。場合によりこのために、吸蔵材料をその可溶性前駆体の形で高表面積担体材料上に、例えば含浸により施与することができる。これは、担体材料をハニカム体上に施与する前後に行うことができる。同様に、触媒活性成分（白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム）を硫黄トラップに導入することができる。更に硫黄トラップは、遷移金属酸化物の群から成るプロモータを備えていてもよい。硫黄トラップの触媒機能を支持する好適な遷移金属は亜鉛、ニッケル、クロム、コバルト、銅及び銀である。

【0062】本発明の方法では、複数の成分からなる硫

黄トラップを使用することもできる。有利な硫黄トラップは例えば、過剰の酸化マグネシウムを有する酸化アルミニウム及び Mg/Al -ハイドロタルサイトもしくは Mg/Al -スピネルからなる混合物からなる。更に、スピネルはアルカリ土類金属元素をドーピングされていて良い。原則的に、これらの成分のそれぞれは、三酸化硫黄と硫酸塩の形で結合することができる。

【0063】例えば酸化アルミニウムを唯一の材料として使用する場合には、硫黄成分は硫酸アルミニウムの形で結合される。しかしこれにより、酸化アルミニウムの比表面積は著しく低下する。この結果、硫黄トラップが老化するにつれて、硫酸アルミニウムの結合速度が遅くなる。酸化アルミニウムを例えば酸化マグネシウム又は酸化バリウムと混合することにより、この老化プロセスを十分に阻止することができる。それというのも、この場合には、有利により安定なアルカリ土類硫酸塩が生じるためである。

【0064】

【実施例】次の例及び比較例中で、ハニカム体上の硫黄トラップの異なる処方物を製造し、かつ相互に比較した。異なる処方物の比較性を保証するために、個々の成分の量をその都度、硫黄トラップの理論吸蔵容量が全ての例で、調製硫黄トラップ1リットル当たり硫酸塩約4.7モルであるように決めた。このために、酸化アルミニウムを完全に硫酸アルミニウムに、かつ酸化マグネシウムを完全に硫酸マグネシウムに変えることができることが考えられる。ドーピング元素でも同様に行う。ドーピング元素の各量を、その理論吸蔵容量が1リットル当たり硫黄0.17モルであるように決めた。スピネルの吸蔵容量を、その中に含有される酸化マグネシウム及び酸化アルミニウム割合の吸蔵容量の合計として算出した。

【0065】全ての硫黄トラップで、貴金属成分として白金を使用した。

【0066】例1

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Mg/Al -ハイドロタルサイトとの重量比が3:14である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （粒度 $4\mu\text{m}$ (d_{50})）及び Mg/Al -ハイドロタルサイト（粒度 $4\mu\text{m}$ (d_{50})）の水性分散液を調製した。 Mg/Al -ハイドロタルサイトは2.6の $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有し、かつ予備処理で、 550°C で4時間空气中でか焼させた。その後、この材料はなお $200\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有した。

【0067】 62cm^{-2} のセル密度を有する堇青石からなる幾つかのハニカム体を、この分散液に浸漬することにより、ハニカム体1リットル容量当たり全部で乾燥量 170g で被覆した（ $140\text{g}/\text{ハイドロタルサイト1}$ 及び $30\text{g}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{1}$ ）。被覆を 120°C で乾燥させ、かつ 500°C で2時間空气中でか焼した。引き続き、被覆されたハニカム体をアミン硝酸白金Pt(N

$\text{H}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ の水溶液中に浸漬することにより含浸させ、120℃で乾燥させ、かつ500℃で2時間空気中でか焼した。調製硫黄トラップはハニカム体1リットル当たり白金2gを含有した。

【0068】例2

例1中で製造された硫黄トラップに硝酸カルシウムの水溶液への浸漬、120℃での乾燥及び500℃空気中でのか焼により、硫黄トラップ1リットル容量当たり酸化カルシウム10gを負荷した。

【0069】例3

例1中で製造された硫黄トラップに酢酸ストロンチウムの水溶液への浸漬、120℃での乾燥及び500℃空気中でのか焼により、1リットル当たり酸化ストロンチウム17.5gを負荷した。

【0070】例4

例1中で製造された硫黄トラップに酢酸バリウムの水溶液への浸漬、120℃での乾燥及び500℃空気中でのか焼により、1リットル当たり酸化バリウム26.0gを負荷した。

【0071】例5

例1中で製造された硫黄トラップに酢酸ランタンの水溶液への浸漬、120℃での乾燥及び500℃空気中でのか焼により、1リットル当たり酸化ランタン18.5gを負荷した。

【0072】例6

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積140 m^2/g) 100gを硝酸ロジウム $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液での含浸、120℃での乾燥及び500℃空気中でのか焼によりロジウム3gを負荷した。この方法で製造された $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -粉末を水中に導入攪拌し、かつ粒度4 μm (d_{50}) まで粉碎した。

【0073】例1で製造されたもう1つの硫黄トラップに、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の分散液中に浸漬することによりハニカム体1リットル容量当たり $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30gを負荷した。このように処理された硫黄トラップを120℃で乾燥させ、かつ空気中500℃でか焼した。

【0074】比較例1

慣用の硫黄トラップを製造するために、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積140 m^2/g 、粒度 $d_{50}=4\mu\text{m}$) の水性分散液を調製し、かつもう1つの堇青石からなるハニカム体を、この分散液中に含浸することにより、ハニカム体1リットル容量当たり $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 170gで被覆した。被覆を120℃で乾燥させ、かつ空気中500℃で2時間か焼した。

【0075】被覆をアミン硝酸白金の水溶液で含浸し、新たに120℃で乾燥させ、かつ空気中500℃で2時間か焼した。調製された被覆はハニカム体1リットル容量当たり白金2gを含有した。引き続き、硝酸鉄(III)の水溶液中に被覆を再び浸漬することにより、含浸させ、120℃で乾燥させ、かつ空気中で500℃でか

焼した。か焼された被覆は鉄を、酸化鉄(III)として算出して1リットル当たり9.1gの量で含有した。

【0076】比較例2

比較例1によりもう1つの慣用の硫黄トラップを製造した。比較例1とは異なり、被覆を硝酸鉄で含浸するのではなく、酢酸マンガンで含浸した。調製硫黄トラップはマンガン、酸化マンガン(IV)として算出してハニカム体1リットル容量当たり14.8gの量で含有した。

【0077】比較例3

比較例1によりもう1つの慣用の硫黄トラップを製造した。比較例1とは異なり、被覆を硝酸鉄で含浸するのではなく、硝酸セリウムで含浸した。調製硫黄トラップはセリウム、酸化セリウム(IV)として算出してハニカム体1リットル容量当たり29.2gの量で含有した。

【0078】前記の例で調製された硫黄トラップの組成を第1表にまとめた。

【0079】使用例

硫黄トラップを本発明で効果的に使用するためには、リーン排ガス条件下でのその吸蔵容量、硫化水素 H_2S 及び硫化カルボニル COS の形で吸蔵された硫黄の放出の際の二次排出の回避並びに排ガス温度及び空気過剰率に関連した脱硫温度 T_{S} 、 DeSO_x 及び硫黄酸化物の放出速度が重要である。

【0080】従って例1から5、比較例1から3による硫黄トラップを判断するために、次の実験を実施した：例中に記載の硫黄トラップを先ず5時間、空気過剰率1.5で運転されたリーンオートエンジンで、硫黄含有率400重量ppmを有する燃料を使用して、硫黄負荷した。硫黄トラップ前の排ガス温度はそれ際400℃であった。使用硫黄トラップはそれぞれ0.8リットルの容量を有した。排ガス処理量は42000 Nl/h であった。

【0081】先ず、二酸化硫黄、硫化水素及び硫化カルボニルのエンジン素エミッションをイオン-分子反応質量分析計(IMR-MS)を用いて測定した。排ガス装置中に各硫黄トラップを組み入れた後に、硫黄トラップの後ろで排出の時間的経過を測定した。これらの測定値から、エンジンから排出された硫黄量も、硫黄トラップにより捕集された硫黄量も、時間による累積により算出された。引き続き、硫黄トラップを0.98の空気過剰率で徐々に750℃に加熱した。IMR-MSを用いて、加熱プロセスの間に硫黄トラップから放出された排ガス流中の二酸化硫黄、硫化水素及び硫化カルボニルの濃度を、時間及び温度に関連して測定した。実験の結果を、次の第2表中に、並びに図7～13中に示した。

【0082】例1～4の硫黄トラップによりリーン運転時間の間、エンジンから排出される硫黄量はほぼ定量的に捕集されたことを、この測定は示している。リッチ排

ガス中での脱硫の間、硫黄は再び十分に定量的に放出され得た。これに対して比較例 1 は、明らかにより低い硫黄捕集を示している。勿論脱硫はこの場合にもほぼ定量的に進行している。比較例 2 は硫黄に関して非常に広い脱着範囲を示しており、これは硫黄トラップの迅速な脱硫を可能にしない。更に、比較例 3 も同様だが脱硫が、

既に非常に低い温度で始まる。硫黄放出と通常の吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウとのオーバーラップは従って、阻害されえない。

【0083】

【表 1】

第 1 表：イオウトラップの組成

例	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [g/l]	ハイドロタルサイト [g/l]	ドーピング 材料 [g/l]		白金 [g/l]
B1	30	140	--	--	2
B2	30	140	CaO	10	2
B3	30	140	SrO	17.5	2
B4	30	140	BaO	26	2
B5	30	140	La_2O_3	18.5	2
B6	30 + 30 g Rh/ Al_2O_3	140	--	--	2 + 0.9 g Rh
VB1	160		酸化鉄	9.1	2
VB2	160		酸化マンガン	14.8	2
VB3	160		酸化セリウム	19.5	2

第 2 表：測定結果

例	SO_2 として排出された イオウ [g]	次のものとして放出されたイオウ [g]			SO_2 / H_2S / COS 脱着 [°C]	
		SO_2 [g]	H_2S [g]	COS [g]	$T_{\text{S, DeSOx}}$	T_{End}
B1	4.53	4.11	0.02	測定不可能	475	675
B2	4.49	3.93	0.03	測定不可能	500	700
B3	4.65	4.61	0.01	測定不可能	520	730
B4	4.43	4.32	0.01	測定不可能	550	735
VB1	4.46	1.33	0.03	測定不可能	520	610
VB2	4.61	2.47	0.02	測定不可能	400	700
VB3	4.55	4.41	0.01	測定不可能	350	600

【0084】第 2 表の最後の 2 つの欄は、脱硫開始時の排ガス温度 $T_{\text{S, DeSOx}}$ 並びに脱硫終了後の最終温度 T_{End} を示している。硫黄トラップの迅速な脱硫を保証するために、両方の温度差は可能な限り少なくあるべきである。本発明の例 1～4 では、温度差は 200、210 及び 185℃である。比較例 VB 2 及び VB 3 では、300 及び 250℃の値が測定された。比較例 1 での温度差は僅か 90℃である。

【0085】脱硫のために選択された空気過剰率値 0.98 での硫化水素及び硫化カルボニルの二次排出は、全ての例及び比較例で、二酸化硫黄—排出の一部のみであることを、更に実験は示している。

【0086】本発明により硫黄トラップとして前記の処方を使用する場合に決定的に重要なのは、リッチ化の際にこれらの硫黄トラップが吸蔵した硫酸塩を再び放出する温度領域である。本発明の方法では、この温度領域は、硫黄トラップと吸蔵触媒の間で支配的な排ガス温度差を含む、周期的リーン／リッチ運転で使用される吸蔵触媒のアクティビティーウィンドウを上回る。

【0087】この条件は、例 1～5 の硫黄トラップに関して満たされている。

【0088】硫黄トラップもしくは吸蔵触媒の脱硫は、

硫黄トラップ及び吸蔵触媒を有する排ガス装置を脱硫に必要な温度にし、かつ十分に高い量の還元成分を、吸蔵硫酸塩の還元のために排ガス中に提供するための付加的な燃料消費をもたらす。この付加的な燃料消費の低減のために、脱硫を可能な限り低い温度及び短時間で行い、生じる熱損失を低く保持すべきである。

【0089】脱硫の際に、硫化水素及び硫化カルボニルの二次排出を低く保持すべきである。二次排出は主に、脱硫のために使用される排ガスの空気過剰率に依存する。次の実験で示されるように、脱硫のための空気過剰率には 2 つの有利な領域がある。第一の領域は理論混合比点付近の約 0.97～1.0 の間であり、かつ第 2 の領域は 0.6～0.8 の間である。

【0090】脱硫に必要な時間を測定するために、例 1 の硫黄トラップ試料を前と同様に、400℃でリーン運転されたotto エンジンで 5 時間に亘り、硫黄含有率 400 重量 ppm を有する燃料を使用して硫黄で負荷した。硫黄トラップの容量は 0.8 リットルであった。引き続き、空気過剰率 1.05 で排ガス温度を 640℃の温度まで加熱した。この温度に達した後に、空気過剰率を 0.98 の値に上げ、かつ第二の通過で 0.95 の値に低下させた。排ガスの容量流はその際、約 10200

ON1/hであった。脱硫特性は時間に関して、図14及び15中に示している。

【0091】0.95の空気過剰率で脱硫を実施すると(図15)、硫黄トラップは、硫酸塩の大部分を先ず、短時間以内に二酸化硫黄の形で放出した。勿論、吸蔵された硫黄のかかなりの部分が、硫化水素の形で比較的長い時間に互り排出される。硫化水素のこの緩慢な放出は、脱硫のために比較的長時間を必要とすることに対して責任がある。

【0092】これに対して、脱硫を0.98の空気過剰率で実施すると(図14)、硫黄は専ら二酸化硫黄の形で放出される。この場合二酸化硫黄の放出は確かに、 $\lambda = 0.95$ の場合よりも長い、硫化水素の時間的に延長された放出が無いことにより、 $\lambda = 0.98$ の場合の脱硫時間は総じて明らかに短くなる。

【0093】図16は4つの異なる空気過剰率での脱硫時間を示している。0.98の空気過剰率は硫化水素の脱硫時間並びに抑制に関して有利な値を示すが、空気過剰率の著しい低減により脱硫時間を更に低減することが可能である。例えば空気過剰率0.75では、空気過剰率0.98の場合よりも迅速な脱硫が達成される。勿論その場合、放出された硫黄はほぼ定量的に硫化水素に変わり、かつこの場合、別の方法により再び二酸化硫黄に酸化する必要がある。

【0094】図17は脱硫の間の空気過剰率に応じた、硫黄トラップ後の排ガス中の硫化水素及び二酸化硫黄のパーセント割合を示している。使用硫黄トラップの容量に、かつ従って硫黄トラップ中での放出された二酸化硫黄の滞留時間にこの関係は強く依存している。硫黄トラップ領域での滞留時間が長い程、より多くの硫化水素が生じる。

【0095】この関係は、還元性排ガス条件下に脱硫の間に、貫流する二酸化硫黄を十分に還元して硫化水素にする後続の吸蔵触媒の場合にも当てはまる。図18は、脱硫中の空気過剰率に応じた、吸蔵触媒の後の排ガス中の硫化水素及び二酸化硫黄の測定パーセント割合を示している。脱硫の間に空気過剰率0.98を使用する場合でも、硫黄の大部分は硫化水素の形で吸蔵触媒から出ることが認められる。

【0096】硫化水素の排出は従って、大容量の触媒形を使用し、かつそれに由来する、放出された硫黄成分の触媒形での長い滞留時間でも、回避することは困難である。

【0097】本発明のもう1つの実施形では従って、硫化水素の排出を、吸蔵触媒の後ろに設置された、硫化水素を吸収する触媒により回避する。この目的のために、還元条件下に、マンガン、ニッケル、亜鉛又は鉄の酸化物を用いて硫化水素を硫化物として中間吸蔵し、かつ理論混合比又は僅かなリーン条件化に再び二酸化硫黄として放出する触媒が公知である。このような排ガス装置の

設計を図19に示している。吸蔵触媒の後ろに、もう1つの触媒(7)を接続し、かつこれと一緒に1つのコンバータケーシング中に納める。触媒(7)は、ここで記載した方法で硫化水素の排出を抑制する。

【0098】硫化水素を抑制するもう1つの可能性は、二次空気添加により、還元性成分、殊に水素の濃度を吸蔵触媒の前で低下させて、硫化水素の形成を抑制することにある。しかし、吸蔵触媒上での放出された二酸化硫黄の吸蔵を阻止するために、吸蔵触媒上での排ガス比は正味で還元性のままであるべきである。このような排ガス浄化装置は図20に示されている。硫黄トラップ

(5)はエンジンの後で吸蔵触媒と離して設置されている。吸蔵触媒の前で、エアポンプ(8)を用いて二次空気を排ガス流中にノズル導入する。硫黄トラップ及び場合による吸蔵触媒の脱硫のために、排ガスの空気過剰率を0.6~0.8の値まで低下させる場合に、排ガス装置のこの構造は殊に使用される。

【0099】図21は、硫黄トラップ5が硫黄酸化物の酸化のための触媒活性な元素を備えていない排ガス装置を示して。硫黄酸化物の酸化はこの場合、エンジン近接触媒8で行う。

【図面の簡単な説明】

【図1】硫黄トラップのエンジン近接配置及び車両の床下領域での吸蔵触媒の配置を伴う、硫黄トラップ及び窒素酸化物吸蔵触媒からなる排ガス浄化装置の車両配置を示す図。

【図2】硫黄トラップ及び吸蔵触媒が車両の床下領域の同一のケーシング中に配置されている、硫黄トラップ及び窒素酸化物の吸蔵触媒からなる排ガス浄化装置の車両配置を示す図。

【図3】吸蔵触媒のアクティビティウィンドウを示すグラフ。

【図4】硫黄トラップ及び吸蔵触媒が離れて配置された場合での3つの異なる方法工程に関する、エンジンから吸蔵触媒までの排ガス浄化装置に沿った温度推移を示す図。

【図5】硫黄トラップがエンジンの近くに配置された場合での3つの異なる方法工程に関する、エンジンから吸蔵触媒までの排ガス浄化装置に沿った温度推移を示す図。

【図6】硫黄トラップ及び吸蔵触媒が1つのケーシング中に配置された場合での3つの異なる方法工程に関する、エンジンから吸蔵触媒までの排ガス浄化装置に沿った温度推移を示す図。

【図7】温度変化に関する、例1の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図8】温度変化に関する、例2の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図9】温度変化に関する、例3の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図 1 0】温度変化に関する、例 4 の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図 1 1】温度変化に関する、比較例 1 の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図 1 2】温度変化に関する、比較例 2 の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図 1 3】温度変化に関する、比較例 3 の硫黄トラップの脱硫量の変化を示す図。

【図 1 4】640℃で、かつ空気過剰率を0.98の値に低下させた場合の、硫黄トラップの脱硫特性を示す図。

【図 1 5】640℃で、かつ空気過剰率を0.95の値に低下させた場合の、硫黄トラップの脱硫特性を示す図。

【図 1 6】空気過剰率に応じた、脱硫時間の変化を示す図。

【図 1 7】脱硫の間の空気過剰率の変化に伴う、硫黄ト

ラップ後の排ガス中の二酸化硫黄及び硫化水素のパーセント割合の変化を示す図。

【図 1 8】脱硫の間の空気過剰率の変化に伴う、吸蔵触媒後の排ガス中の二酸化硫黄及び硫化水素のパーセント割合の変化を示す図。

【図 1 9】硫化水素の排出を抑制するための触媒を後ろに接続された排ガス浄化装置を示す図。

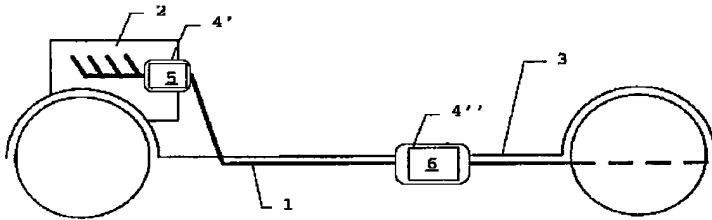
【図 2 0】硫化水素の排出を抑制するために、硫黄トラップの脱硫の間に吸蔵触媒の前に二次空気導入を伴う排ガス浄化装置を示す図。

【図 2 1】硫黄酸化物の酸化のためにエンジンに近接した前触媒を伴う排ガス浄化装置を示す図。

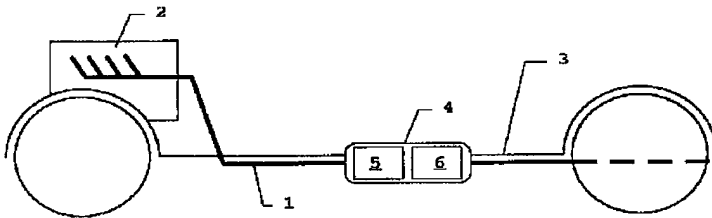
【符号の説明】

1 浄化装置、 2 エンジン、 3 床下領域、 4 ケーシング、 5 硫黄トラップ、 6 窒素酸化物吸蔵触媒、 7 触媒、 8 エアポンプ

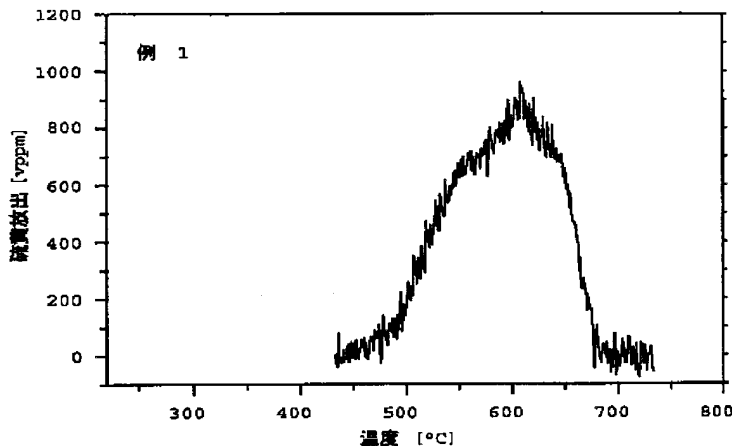
【図 1】



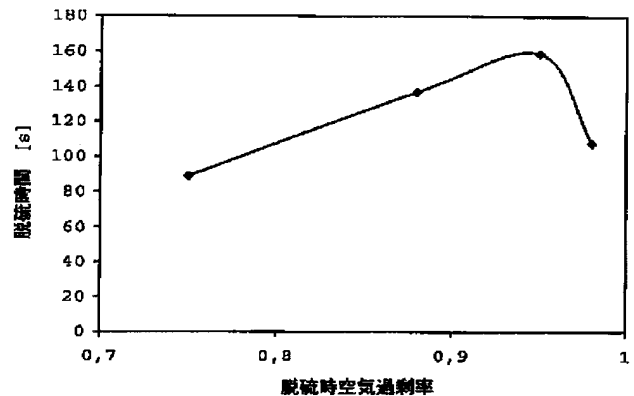
【図 2】



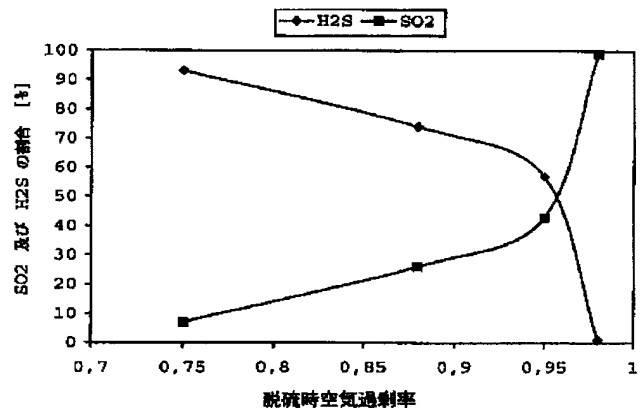
【図 7】



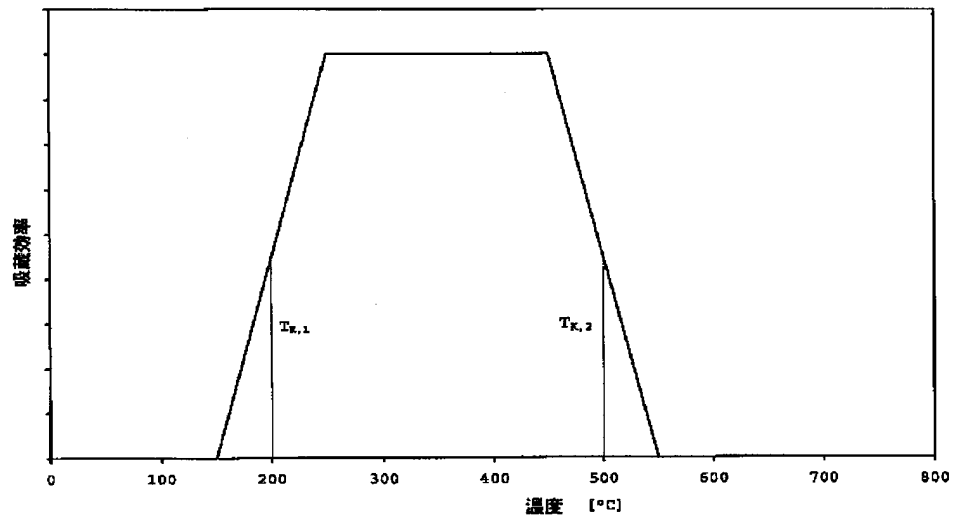
【図 1 6】



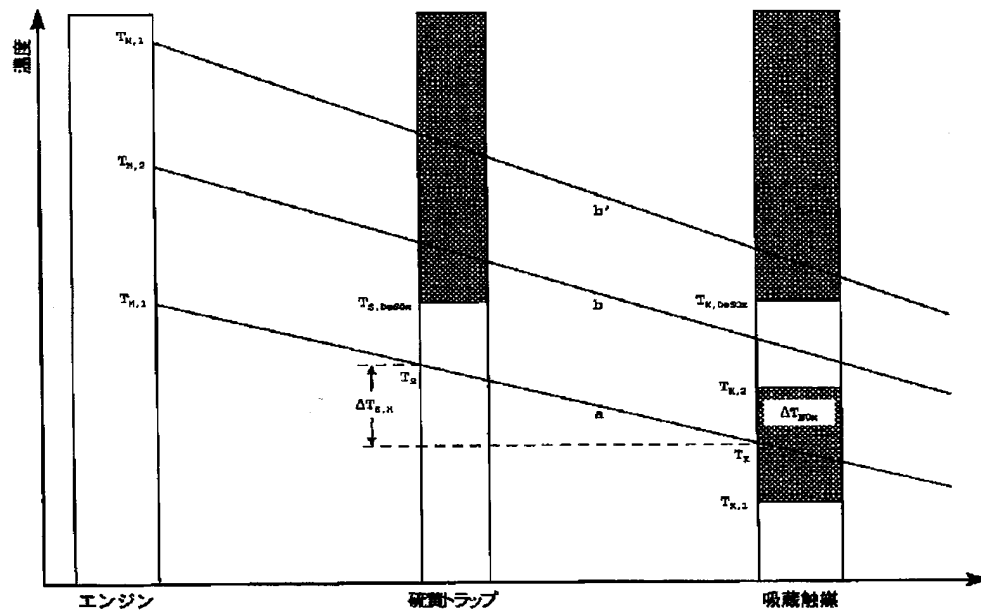
【図 1 7】



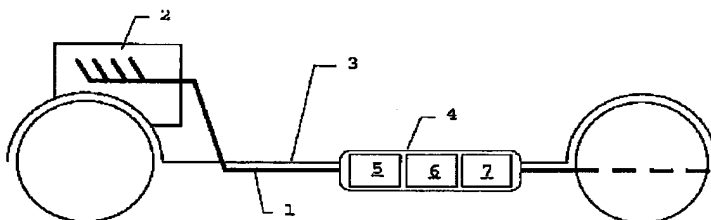
【図 3】



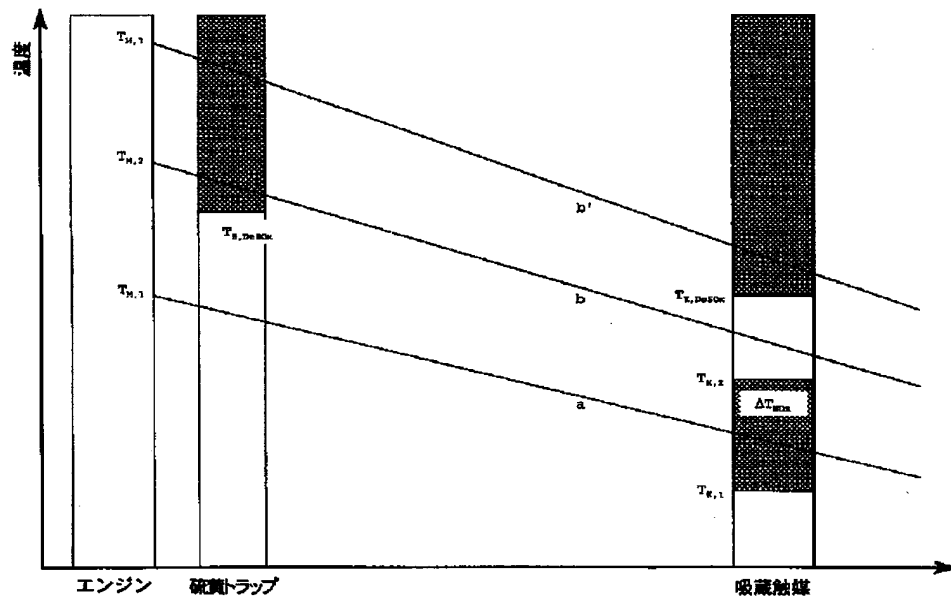
【図 4】



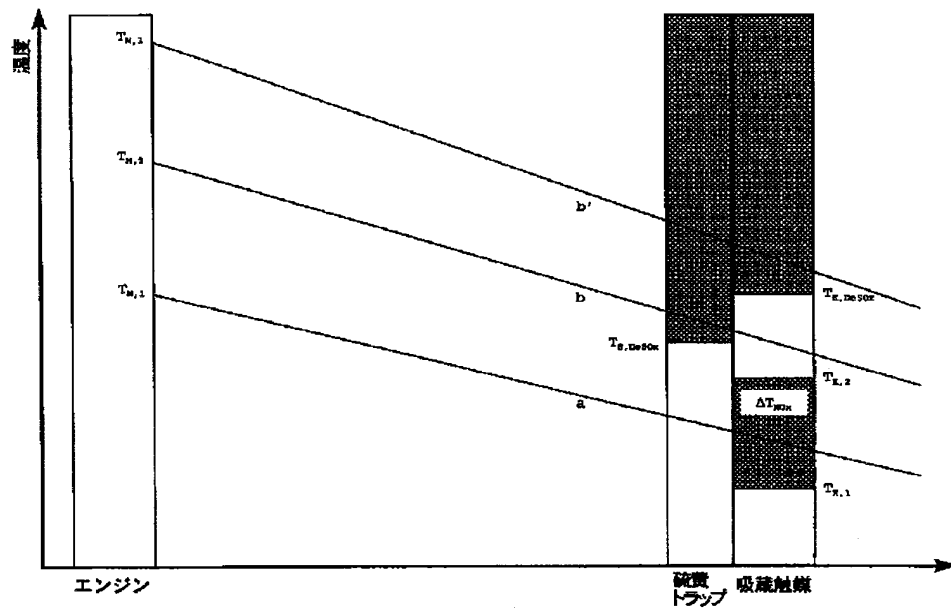
【図 19】



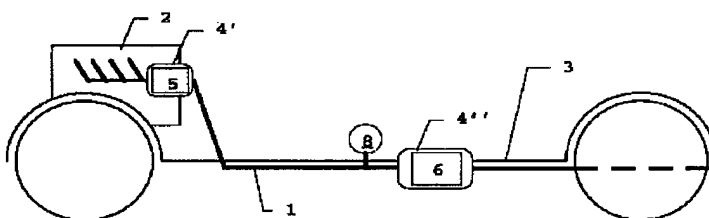
【図 5】



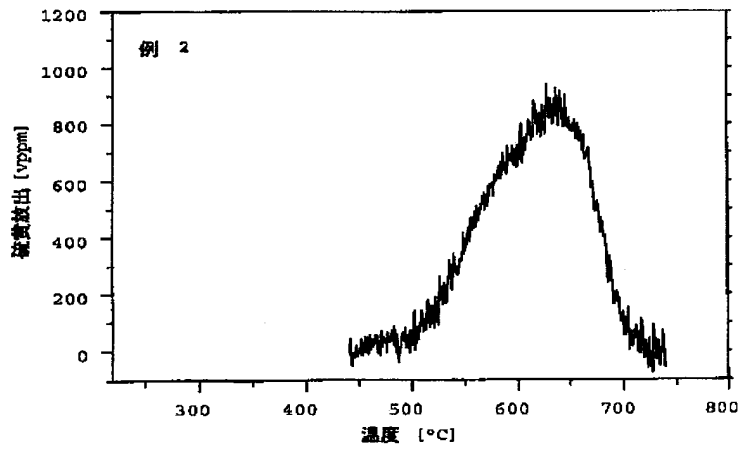
【図 6】



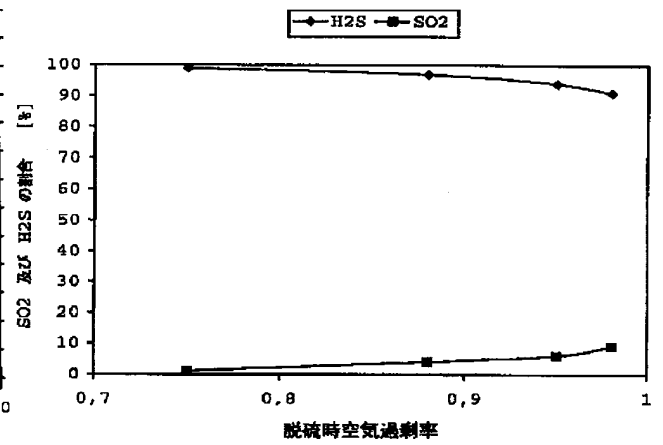
【図 20】



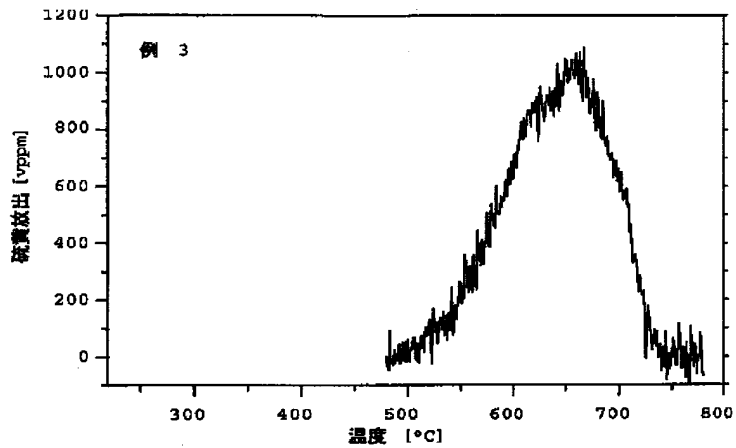
【図 8】



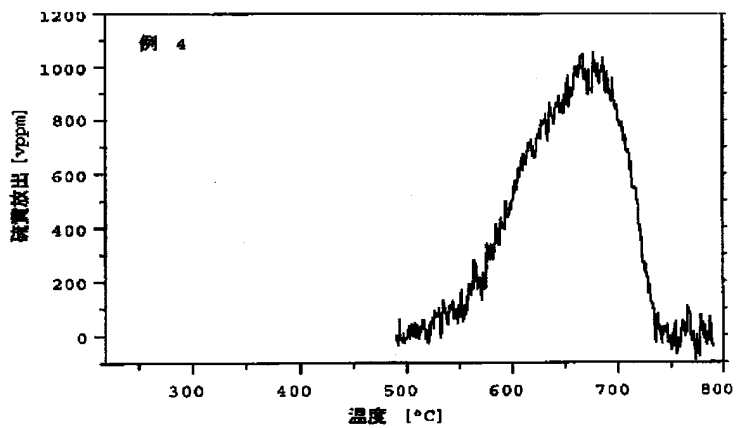
【図 18】



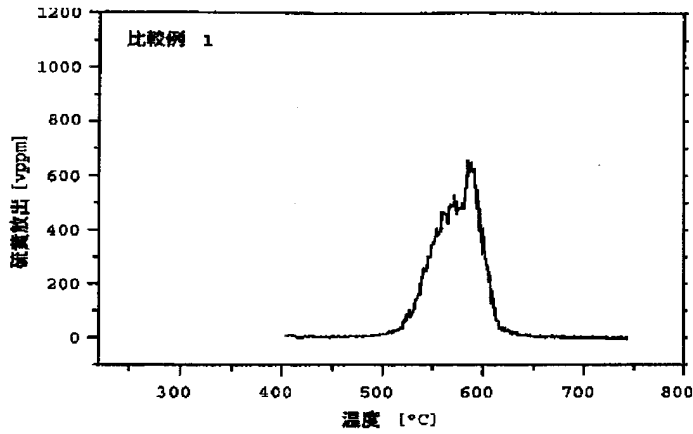
【図 9】



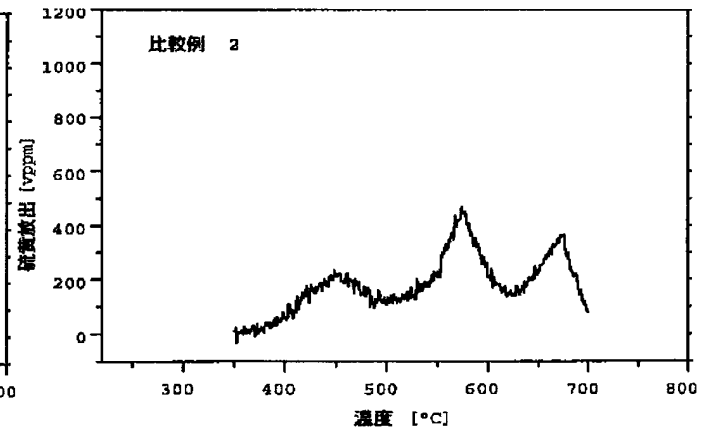
【図 10】



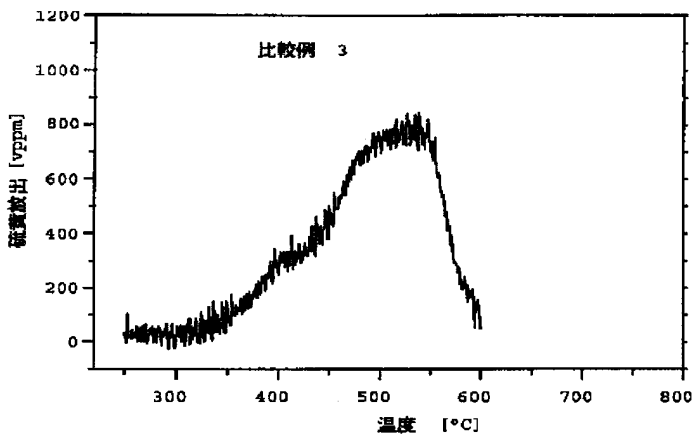
【図11】



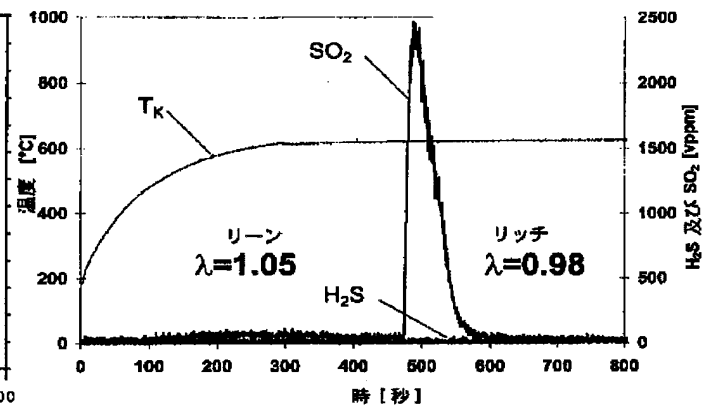
【図12】



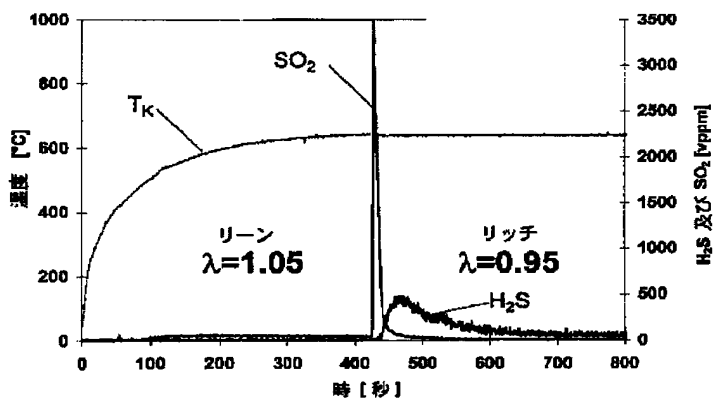
【図13】



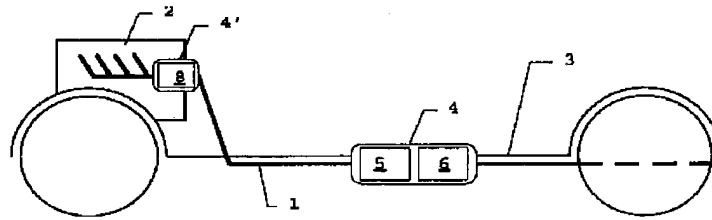
【図14】



【図15】



【図 2 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

F O 1 N 3/08
3/10
3/20

F O 1 N 3/20
3/28

B
E
C

3/28
F O 2 D 41/14

F O 2 D 41/14
B O 1 D 53/36

3 1 0 C
Z A B D
1 0 2 B

3 1 0

(72)発明者 エクベルト・ロックス
ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェ
ンハーゲンシュトラッセ 12

(72)発明者 ヴィルフリート ミュラー
ドイツ連邦共和国 カルベン アウフ デ
ア ヴァルテ 21
(72)発明者 ライナー ドメスレ
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ラネン
ベルクリング 56